

Chimie : un vecteur vert

Jacques Maddaluno ; Docteur, chimie organique, CNRS, Université de Rouen/COBRA

Claire-Marie Pradier, Docteur, catalyse hétérogène, CNRS, Université P. et M. Curie/LRS

Anne Imberty, Docteur, glycochimie, CNRS, Université Grenoble Alpes/CERMAV

Dominique Massiot, Docteur, chimie du solide, CNRS, Université d'Orléans/CEMHTI

Remerciements : Les auteurs souhaitent remercier le Dr François Jérôme (IC2MP, UMR7285, Poitiers) pour sa relecture avisée de ce manuscrit

Les faits, longtemps sujets à discussion, sont désormais là. Le cinquième rapport du GIEC (2013) qualifie d'« extrêmement probable » un lien entre les dérèglements climatiques observés depuis 1950 et les variations de la composition de l'atmosphère terrestre provoqués par l'augmentation forte et récente des activités anthropiques.¹ L'implication directe des gaz à effet de serre dans les phénomènes climatiques, et en particulier du dioxyde de carbone dont la concentration a augmenté de 40 % depuis l'époque préindustrielle, est toute aussi probable.

En quoi cette situation inquiétante concerne-t-elle la chimie ? Est-elle convoquée au titre de suspect ou simplement sollicitée pour réduire les effets néfastes pour le climat de certaines activités humaines ? Sauf à considérer que tout est chimie, le domaine d'action de cette discipline peut paraître a priori limité. Prenant l'exemple du CO₂, une enquête menée par l'EPA (Agence de protection environnementale des Etats-Unis) sur les principales sources de ce gaz aux Etats-Unis montre qu'environ 60% des émissions résultaient, en 2013, de la production d'énergie et des transports.² Les activités industrielles, auxquelles la plupart de nos contemporains rattachent directement la chimie, seraient responsables de « seulement » 20% de cette même production, et les activités spécifiquement « chimiques » n'en représentent qu'une fraction. L'industrie chimique estimant avoir réduit ses émissions de 40-60% en Europe entre 1990 et 2008, peut-on considérer que ce secteur a fait sa part du travail et n'a plus qu'à espérer un effort comparable des autres activités ? La réponse est bien sûr négative.

Les transformations mises en œuvre par les grandes activités, comme la combustion dans les centrales électriques ou les moteurs à explosion, transforment la matière et relèvent donc de la chimie. En outre, comme l'argent, les gaz à effet de serre n'ont pour la plupart pas d'odeur : leur origine ne change en rien le fait qu'ils contribuent à réchauffer l'atmosphère en renvoyant le rayonnement infrarouge vers la

Terre (forçage radiatif positif). Egalement comme l'argent, ils ignorent la plupart du temps les frontières, ce qui rend le traitement local du problème impossible et exige une mise à niveau collective du sens des responsabilités politiques pour enrayer la mécanique funeste dont nous ne sommes guère, jusqu'à présent, que les observateurs... et les victimes. Mais la chimie devra prendre en charge le CO₂ de toute origine physique ou géographique !

La chimie, parce qu'elle est la science de la manipulation de la matière par excellence, et parce qu'elle est en même temps une industrie puissante, est capable d'apporter des solutions curatives, mais surtout préventives, qui traitent les problèmes à leur niveau moléculaire. Les entreprises ont intégré de longue date cette démarche dans leurs stratégies afin de minimiser, voire d'éliminer, les déchets, couteux par essence. L'interpénétration profonde recherche-industrie a ainsi permis de mettre en place des solutions pour rendre les procédés de la filière écologiquement plus vertueux. La « philosophie » de ces améliorations a été regroupée, dès 1991, dans le crédo des *douze principes de la chimie verte* par le Pr. Paul T. Anastas.³ La prise en compte industrielle des rejets de CO₂ est bien sûr plus récente. Progressivement, le devenir et l'usage des molécules mises en jeu par les grands secteurs d'activité humaine (transports, construction, agriculture, santé et bien-être...) a été examiné afin d'en déterminer le cycle de vie complet, d'en diminuer l'impact environnemental et climatique. En ce sens, la chimie est capable de proposer et de propager des « technologies moléculaires » éco-efficientes et de devenir un vecteur vert pour l'ensemble de la société. Nous présentons ici quelques outils qui ont su démontrer leur efficacité dans ce contexte.

La chimie a pris de bonnes couleurs

La chimie est donc sollicitée pour « verdir » les usages et les habitudes humaines, sources de problèmes environnementaux. Elle se retrouve ainsi au cœur des défis sociétaux mis en avant par la plupart des gouvernements pour structurer et « légitimer » le soutien aux programmes de recherche nationaux, en apparaissant cependant rarement, pour ne pas dire jamais, sous son nom propre. Le problème de fond, qui reste l'usage incontrôlé des ressources planétaires aux fins de nécessité d'une population toujours croissante, mais aussi parfois, dans des buts oscillant entre accessoires et futiles, n'est et ne sera cependant jamais du ressort de la chimie ni d'aucune autre science d'ailleurs, si ce n'est celui des sciences morales et politiques.

Le terme de chimie verte est équivoque car il recouvre des aspects totalement différents des mesures prises pour lutter contre les dérèglements climatiques. Intéressons nous d'abord aux moyens dont la chimie dispose pour faire face à ses propres travers et aux dégâts qu'elle peut provoquer en cas d'accident industriel (Seveso, Bhopal, Minamata, Toulouse...). Différents outils ont été développés (catalyse, solvants non polluants, économie d'atomes, d'énergie, d'étapes...) et l'Institut américain de chimie verte Warner Babcock estime qu'environ 35% des réactifs chimiques standard sont

susceptibles d'être obtenus d'une façon acceptable pour l'environnement, en termes de rejets et de consommation énergétique. Un long chemin reste donc à faire jusqu'à l'impact zéro et celui-ci nécessitera de faire plus qu'améliorer les procédés existants. Pour aller plus loin, il sera en effet nécessaire d'éco-concevoir (via un travail collectif associant chimie, toxicologie, biologie, écologie mais également sciences humaines et éducation) des chemins industriels nouveaux qui intègrent les méthodes « propres » dès l'amont. Notons que cette démarche nécessitera d'intégrer la chimie verte aux enseignements scientifiques de base et aux formations professionnelles, et non plus seulement de saupoudrer quelques exemples illustratifs de succès écologiques passés.

Telle que nous la définissons ci-dessus, la chimie verte est un guide, pas un but. Orienté vers un développement durable, ce guide doit permettre l'innovation scientifique tout en veillant à l'équilibre économique, social et environnemental de son milieu. Il doit donc être à la fois écologiquement responsable et économiquement rentable pour devenir un moteur durable du progrès social. Dans le secteur particulièrement compétitif de la pharmacie, de telles stratégies industrielles ont été déployées avec succès. Sans être la panacée, certains développements technologiques (en particulier les outils « physiques » tels que les plasmas, les microondes, la microfluidique, mais aussi les méthodes issues de la biologie telles que la biocatalyse ou la chimie bio-inspirée) ont apporté des contributions prometteuses. Reste que mettre en œuvre l'innovation pour viser à la sobriété est une situation historiquement inédite qui pose des questions fondamentales sur le projet collectif.

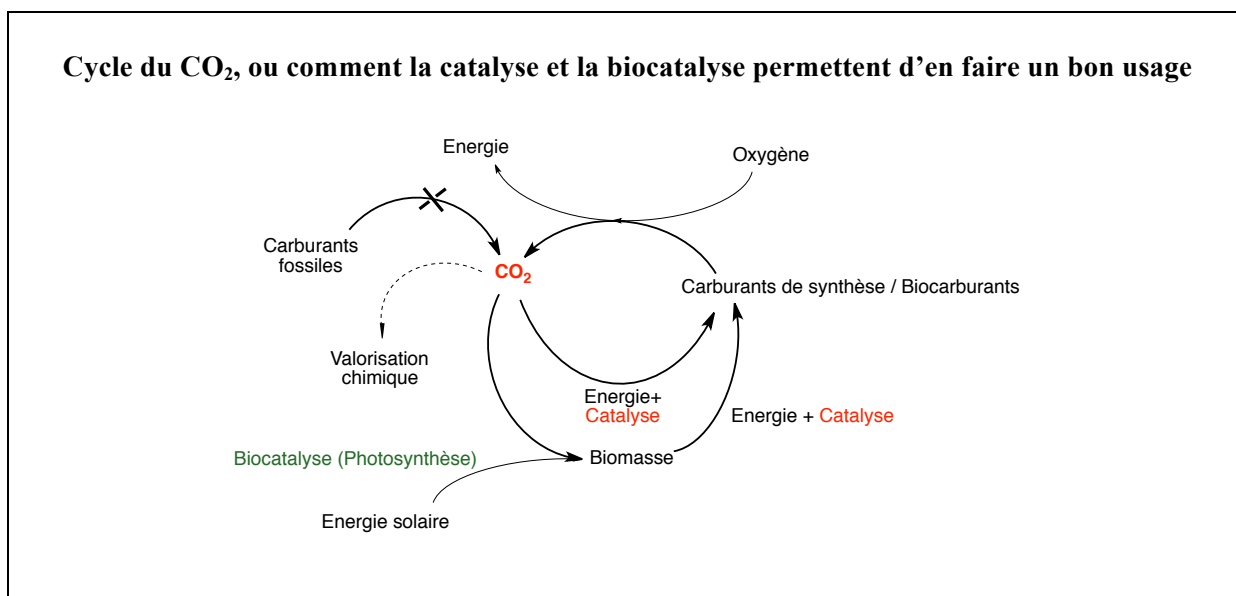
Quelques unes des facettes de la chimie verte

1- La catalyse

La catalyse diminue le coût énergétique d'une réaction grâce à la présence d'un partenaire tiers qui ne sera pas consommé (le catalyseur). La catalyse travaille pour la chimie elle-même, par exemple, pour donner accès aux sources d'énergie (carburants) ou aux intermédiaires de synthèse dans des conditions douces, parfois à partir de matières renouvelables (biomasse). Elle travaille aussi directement pour l'environnement (dépollution, conversion des déchets). Pour être complet, priorité sera donnée aux catalyseurs disponibles dans la nature (argiles, zéolithes...) et à l'utilisation de milieux plus éco-compatibles (solvants « verts » : eau, liquides ioniques bioinspirés, CO₂ supercritique) ou de procédés permettant de travailler à plus basse température (plasmas, électrocatalyse, microondes, biocatalyse, catalyse bio-inspirée). La catalyse permet également de transformer directement des produits naturels en briques élémentaires pour la chimie fine, via des réactions en cascade qui diminuent le nombre d'étapes réactionnelles et la production de déchets.

Nombreux sont les organismes de recherche nationaux et les industriels qui préparent les transitions énergétique et écologique, impliquant une utilisation accrue du carbone renouvelable, susceptible d'être la base d'une nouvelle bioéconomie, mais aussi une utilisation plus rationnelle des ressources

fossiles.⁴ La catalyse y joue un rôle essentiel. Le CO₂ et la biomasse sont en effet intimement liés dans le cycle représenté ci-dessous :



Le CO₂ est au cœur de ce cycle car il est à la fois substrat (pour la biomasse et les carburants de synthèse) et produit (de la combustion). Pour lutter contre l'accumulation du CO₂ dans l'atmosphère, il est indispensable d'avoir recours à des carburants qui auront eux mêmes été préparés, à bas coût énergétique, à partir du CO₂, soit par biocatalyse (photosynthèse) soit par catalyse (procédé Fischer-Tropsch). Les carburants et le CO₂ ne sont donc que des intermédiaires alternants entre l'énergie solaire et l'énergie « utile ». Notons que le CO₂ peut aussi être sorti de ce cycle via sa valorisation (par activation catalytique) en molécules à haute valeur ajoutée, et à l'échelle industrielle, comme dans le cas de précurseurs de polyuréthanes⁵ ou celui du réformage des hydrocarbures par le CO₂. Ce domaine pourrait également bientôt concerner les biotechnologies industrielles.

2- La chimie du végétal

L'utilisation de la biomasse (production mondiale : 180 milliards de tonnes / an) est donc recommandable si elle se fait sans contraindre les surfaces agricoles. La biomasse végétale est divisée en deux filières : lipidique issue des oléagineux (95%) et glucidique issue des céréales (5%). Académiques et industriels y affrontent plusieurs grands défis :

- ceux liés à l'extraction et au fractionnement des matières premières ;
- ceux liés à la conversion des saccharides, des huiles et des lignines par des procédés moins consommateurs d'énergie et moins polluants.

Si certaines molécules issues de la biomasse ont des structures proches de celles des molécules pétro-sourcées, permettant ainsi leur utilisation sans grand changement des technologies industrielles actuelles, la majeure partie des produits ont des structures moléculaires et macromoléculaires très

différentes qui nécessitent de repenser fondamentalement les procédés/technologies actuelles. La production de molécules bio-sourcées à des prix compétitifs et présentant des propriétés similaires, supérieures ou complémentaires de celles pétro-sourcées reste un défi important dont l'issue dépendra de la capacité du consommateur à faire des choix écologiques.

Si la biomasse végétale est surtout transformée en petites molécules carbonées d'intérêt par les voies catalytiques décrites ci-dessus, la déstructuration partielle de la matière végétale est également la source de nanomatériaux innovants, tels que les nanofibrilles de cellulose, utilisées tout aussi bien dans le renforcement de matériaux que dans l'électronique flexible. Notons enfin dans cette filière végétale, les résultats obtenus en catalyse à partir des feuilles calcinées de plantes utilisées pour la dépollution des sols contaminés par certains métaux.

3- La chimie blanche: bio-catalyse et bio-transformations

La chimie blanche utilise des enzymes, macromolécules issues du vivant, pour produire par biocatalyse de nombreuses molécules (biocarburants ou intermédiaires chimiques). L'utilisation de matières premières renouvelables, et la quasi-absence de déchets et résidus, satisfont aux mêmes principes que ceux de la chimie verte discutée ci-dessus, le traitement des effluents aqueux posant cependant question. Tout en permettant des réactions rapides et efficaces, les biocatalyseurs sont souvent remarquablement sélectifs. Les faibles coûts énergétiques associés, ainsi que les conditions douces, en terme de pH, de température et l'utilisation de milieux aqueux, confèrent à ces pratiques de nombreux avantages qui sont déjà mis à profit dans l'industrie pharmaceutique, chimique, pétrolière, agroalimentaire, des polymères et de l'électronique. Des enzymes de plus en plus résistantes sont obtenues à des coûts très bas. Les recherches sur leur structure tridimensionnelle et leur dynamique ouvrent la voie à leur amélioration, par l'ingénierie moléculaire, vers de nouvelles activités et propriétés fonctionnelles. Les biotechnologies utilisent également des micro-organismes (bactéries, levures, champignons ou algues) en fermenteurs pour les biotransformations. Dans de nombreux cas, les bio-raffineries tendent à remplacer les pétro-raffineries pour la production d'intermédiaires, de carburants ou de polymères. Certains polyesters linéaires ont été les premiers polymères produits par fermentation bactérienne à partir de sucres ou de lipides, mais le catalogue des molécules accessibles ne cesse de croître.

4- De la chimie de synthèse à la biologie de synthèse

Dans la continuité de l'utilisation des biocatalyseurs et fermenteurs, se développe l'utilisation d'organismes vivants modifiés à des fins de production de molécules d'intérêt. On entre alors dans le domaine de la biologie de synthèse, domaine multiforme qui englobe, entre autre, l'ingénierie métabolique. Les approches de biologie moléculaire permettent d'améliorer, voire de créer, les voies

biosynthétiques de production d'éléments bioactifs d'intérêt. L'utilisation de bactérie modifiées par voies d'ingénierie métabolique, véritables usines cellulaires, permet aujourd'hui la production de petits polymères d'acides aminés, de sucres, arômes, vitamines etc. D'autres organismes plus complexes sont utilisés comme de simples « chassis » enveloppant des appareils génétiques modifiés pour la production à la demande de molécules d'intérêt. Par inclusion de plusieurs gènes de plantes, il a été ainsi possible de transformer une levure de boulangerie en usine cellulaire pour la production de l'acide artémisinique, un intermédiaire dans la synthèse d'un anti-paludéen. Dans le domaine de l'énergie, une voie métabolique artificielle a également été créée de toutes pièces dans un microorganisme, pour permettre la production à l'échelle industrielle d'isobutène à partir de sucre. L'isobutène est un intermédiaire qui permet la synthèse d'additifs des essences, de polymères de gros tonnage ou d'antioxydants.

L'Europe de ce début de siècle connaît une hémorragie d'emplois industriels. Les nostalgiques des usines d'antan, aux fumées mollement accrochées au faite de longues cheminées, sont rares et ces emplois ne seront récupérés que si le secteur évolue suffisamment et sait maîtriser les flux de déchets et l'impact environnemental de ses centres de production. En ce sens, les enjeux du « *renouveau industriel* » ou de l'« *usine éco-efficiente* », mis en avant par les agences de financement, doivent reposer d'abord sur le développement de nouvelles approches chimiques, que viennent compléter la robotisation, l'automatisme ou le traitement des données, souvent ressentis comme des priorités plus en phase avec leur époque. Il est indispensable que la recherche en chimie puisse continuer à proposer de nouvelles solutions pour augmenter encore l'éco-efficience de la transformation de la matière. Il est également nécessaire de s'appuyer sur les méthodes théoriques (pour prédire par exemple les propriétés d'un solvant, de matériaux, catalyseurs...) et spectroscopiques qui permettent de suivre en temps quasi-réel les réactions en cours. C'est donc avec la Physique et la Biologie (bio-catalyse, biomimétisme, bio-inspiration) que se forge déjà la Chimie encore plus verte de demain.

Références bibliographiques :

¹ Cinquième rapport du GIEC (2013) http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/wg1/WG1AR5_SPM_FINAL.pdf

² Agence de protection environnementale des Etats-Unis
<http://www.epa.gov/climatechange/science/indicators/download.html>

³ Les douze principes de la chimie verte par le Pr. Paul T. Anastas
<http://www.greenchemistry.yale.edu/>

⁴ <https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/21887>

⁵ http://urethaneblog.typepad.com/my_weblog/2012/04/polyether-polycarbonate-polyols.html